

S63-104316

An electric double layer capacitor is disclosed which uses a polarized electrode consisting of kethen black EC with a specific surface area of $1500\text{m}^2/\text{g}$ or more, and elastomer with a glass transition temperature of -10°C or less. According to the invention an electric double layer capacitor with low price and high performance can be obtained.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-104316

⑬ Int. Cl.⁴

H 01 G 9/00

識別記号

庁内整理番号

A-7924-5E

⑭ 公開 昭和63年(1988)5月9日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 電気二重層キャパシタ

⑯ 特 願 昭61-250070

⑰ 出 願 昭61(1986)10月21日

⑱ 発 明 者 渡 辺 明 岩手県盛岡市高松4丁目17番19号

⑲ 発 明 者 森 邦 夫 岩手県盛岡市高松4丁目17番19号

⑳ 発 明 者 石 川 英 樹 岩手県盛岡市前九年1丁目6番13号

㉑ 発 明 者 原 田 豊 郎 宮城県仙台市西多賀5丁目30番1号 セイコー電子部品株式会社社内

㉒ 出 願 人 中 村 儀 郎 岩手県盛岡市高松2丁目8番51号

㉓ 出 願 人 セイコー電子部品株式会社 宮城県仙台市西多賀5丁目30番1号

㉔ 代 理 人 弁理士 最 上 務 外1名
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

電気二重層キャパシタ

2. 特許請求の範囲

(1) 比表面積が1500 m²/g以上のケッチンブラックECと、ガラス転移温度が-10℃以下のエラストマーからなる分極性電極を用いることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

(2) 前記エラストマーが、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体、ポリエビクロロヒドリン、エビクロロヒドリンとエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、アリルグリシジルエーテルなどの共重合体、NBR、SBR、フッ素ゴム、シリコンゴム、ポリオキサジン、ポリエチレンカーボネート、ポリプロピレンカーボネート及びポリエチレンエーテルカーボネートからなる群より選ばれたエラストマーである特許請求の範囲第1項記載の電気二重層キャパシタ。

(3) 前記エラストマーが、ケッチンブラック100重量部に対して50~500重量部である特許請求の範囲第1項記載の電気二重層キャパシタ。

(4) ケッチンブラック100重量部に対して、エラストマー100~200重量部である特許請求の範囲第3項記載の電気二重層キャパシタ。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、小型で大容量の湿式電気二重層キャパシタに関するものであり、更に詳細に説明すれば電気二重層キャパシタに用いる分極性電極の構成材料に関するものである。

(発明の概要)

本発明は、分極性電極と電解質界面で形成される電気二重層を利用する電気二重層キャパシタにおいて、分極性電極の主たる構成体である不活性電極体に、カーボンブラック類の中でも極めて大きな比表面積と極めて高い導電率を合わせてもつケッチンブラックと、分極性電極を一定の形状に成

型せしめるためガラス転移温度が低く可とう性に富んだエラストマーをバインダーに用いることにより、ケッチンブラック高充填の電極材料を可能にした。これにより、加工成型性が自由であるうえ容量が大きくかつ等価直列抵抗の小さい電気二重層キャパシタの製造が実現可能となった。

(従来の技術)

従来、この種の電気二重層キャパシタに用いられる分極性電極としては次の二種類に大別できる。第一のものは、比表面積の大きい活性炭粉末とフェネスブラックの混合物と、四弗化エチレン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどのガラス転移温度の高いバインダーを用いていた(特開昭50-44461, 55-93216, 56-70623)。すなわち、活性炭粉末は比表面積が大きくなればなるほど導電率が低下するため導電材としてフェネスブラックが不可欠であった。さらに、これらのバインダーはガラス転移温度が高いため、これらのカーボンブラックを高充填混合することは加工性の点で非常に困難であった。加工性をあげるため

が高いバインダーポリマーを使用していたため、ロール加工のような生産性に優れた加工方法は採用されなく、ペースト状の混合物を塗布する比生産的な方法であった。従って、出来た電極は再現性が悪く、非常に高価なものとなった。また、活性炭繊維はこのような問題はないが、活性炭繊維それ自身が非常に高価であり、それ自身柔軟性に欠けるため繊維布から電極を切取る時に不良品が多数でき、やはり生産性に問題がある。

そこで、本発明は従来より安価で大容量の電気二重層キャパシタを提供することを目的としたものである。

(問題点を解決するための手段)

上述した問題点について鋭意研究を重ねた結果、安価で大容量の電気二重層キャパシタを得るためには、次の条件を同時に満たさなければならないことが発見された。

(a) カーボンブラックの表面積が1500 m^2/g と非常に大きいこと

(b) カーボンブラックの導電性が20オーム・cm以

下に塗布する方法が採用されているが、これでは大量生産できずコスト高になった。

第二のものは活性炭繊維を用いる(特開昭50-15138)方法であるが、この場合には材料が非常に高価であることと、やはり加工成型性に問題があるとされている。

(発明が解決しようとする問題点)

上述したように、従来の電気二重層に使用される分極性電極において、容量、加工成型性、価格などに解決しなければならない問題点が多い。すなわち、これらの電極の容量は、活性炭の表面積に依存するが、実際に得られる容量は活性炭(500~1000 m^2/g)や活性炭繊維(1000~2000 m^2/g)の比表面積から計算した理論値の3~4割程度とかなり小さい。これらの理由として電極材料の導電性が低いことやバインダーポリマーのガラス転移温度が高く有機電解液に対する親和性に欠けるため、電極内部への電解質の拡散が十分でなく、電気的に孤立した活性炭表面が多く存在するためと考えられる。一方、加工成型性もガラス転移温度

下であること

(c) 高表面積カーボンブラックが高充填できること

(d) バインダーのガラス転移温度が -10°C 以下であること

(e) ロール加工ができること

(f) 電極材料がフレキシブルで少なくとも30 kg/cm^2 、10%伸度以上の物性値もつこと

従来使用している活性炭繊維は表面積が増加すればするほど電気伝導度が低下すると言う問題点があった。しかし、十分な容量を得るためには表面積は1500 m^2/g 以上必要である。さらに、バインダーのような絶縁物質を添加しても電極材料は20オーム・cm以上の高い電気導電性を示さねばならない。それ自身高表面積でかつ高い電気導電性を同時に賦与するようなカーボンブラックを鋭意検索した結果、表面積が1500 m^2/g 以上のケッチンブラックECが最も目的に合うことが明らかになった。これ以上の比表面積をもつカーボンブラックでも粉碎などにより微粉化しても比表面積が増加

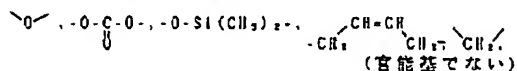
した場合には大きな容量が得られ、目的は達成される。

上記のケッチンブラックECが電極材料として作用するためにはこれらが成型され、使用中にも型を保持するためにはポリマーのようなバインダーを加えて容易に成型されねばならない。従来、バインダーとして四弗化エチレン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどのようにガラス転移温度が高いポリマーを使用していた。このようなポリマーはケッチンブラックECのような比表面積の大きなカーボンブラックを大量に混合、分散、成型することができず、かつたとえ電極が出来ても等価直列抵抗値の大きな電極となって実用状問題が生じる。このような問題を解決するためにはバインダーポリマーのセグメントの分子運動が活発である必要がある。ガラス転移温度とはセグメントの運動の程度を示す尺度であるが、これが低いほど本発明のバインダーとして有利であり、目的を達成するためには少なくとも -10°C 以下であることが必要である。これらは分子鎖に

できないが、例えば、次のような方法も可能である。すなわち、有機溶剤にバインダーを溶解し、これにブラックを混合して両者を分散し、溶剤を蒸発後、ロールでブレンドし成型する。また、ロールにエラストマーを巻き付け、ブラックを添加して、混合、ブレンド、成型を同時に行なう。この場合はバインダー量が多い時には有効であるが、バインダー量の少ない時には予めブラックに通常使用される可塑剤、プロピレンカーボネート、アクリルニトリル、テトラヒドロフラン、ジメチルフォルムアミド、ニトロメタンなど通常使われる電解液、過塩素酸リチウム、オニウム塩など通常使用される電解質などを混合し、これとバインダーをロール上で混合すると、成型が容易に出来るようになる。このような操作によって、電極の成型は非常に容易になり、かつフレキシブルな電極が得られる。また、カーボンブラックの高い表面積が効率良く作用するため、容量の著しい低下を招くことはなくなる。

一方、上記の電極のバインダーが電解液に溶解し、

次のような官能基を含むものが多く、電解液や



電解質と親和性または溶解性のあるものがより望ましい。主なものを上げるとポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体、ポリエピクロルヒドリン、エピクロルヒドリンとエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、アリルグリシジルエーテルなどの共重合体、NBR、SBR、フッ素ゴム、シリコンゴム、ポリオキサゾリン、ポリエチレンカーボネート、ポリプロピレンカーボネート、ポリエチレンエーテルカーボネートなどがある。これらのバインダーポリマーはブラック100重量部に対して50から500重量部、好ましくは100から200重量部である。50重量部より少ないと成型しにくく、また200重量部以上では容量が小さくなると言う問題が生じる。

ブラックとバインダーの混合、成型の仕方やそれに使われる装置には色々あり、特定することは

電極が使用中に破壊するような時にはこれらのエラストマーを架橋する通常の方法で処理するとバインダーが三次元化するのでこのようなトラブルは防止できる。

以下実施例をもって電気二重層キャパシタの製造の仕方を詳細に説明する。

(実施例)

まず、エピクロルヒドリン-エチレンオキサイド-アリルグリシジルエーテル共重合ゴム(組成比=2:7:1、ガラス転移温度 -43°C) 4gをテトラヒドロフラン50ccに溶解する。これにケッチンブラックEC(日本イーシー株式会社、DJ-500、比表面積2000 m^2/g) 2gを加え、かき混ぜながら溶剤を蒸発させる。得られたブラック-ゴム複合体はロールでブレンドし、成型して厚さ0.25mmのシート(電気抵抗:5オーム $\cdot\text{cm}$)とする。これを半径7mmの円形に打ち抜き本発明の分極性電極(ECI-HEG2)とした。

上記のようにして得られた分極性電極を用いて、図のようなコイン型平板電気二重層キャパシタに

組み立てた。すなわち、過塩素酸テトラエチルアンモニウムとプロピレンカーボネートからなる電解液を含浸させたポリプロピレン、ポリエチレン、ガラス繊維からセパレータ3を、前記分極性電極1、と2の間にはさんだものを、金属ケース4及び5と絶縁封口体6で、ケーシングする。

表1には本発明による電気二重層キャパシタの容量特性と等価直列抵抗特性を示す。同じく比較のために、活性炭粉末及び活性炭繊維を分極性電極としたもの、またケッチンブラックECとガラス転移温度の高いバインダー（ポリプロピレン、ガラス転移温度110度で）からなる分極性電極（参考例、重量比で1/4、EC1-PP2）を使用した電気二重層キャパシタの容量特性と等価直列抵抗特性を示す。従来例の電極は特開昭50-44461、55-99714の製法に準じて作成した。

すなわち、分極性電極として、活性炭粉末を用いたものは、エッチングとカーボンディスポージョンに浸漬してカーボンを表面に設けたものを、活性炭繊維に用いたものは、活性炭繊維を分極性

電極形状に切断し、それぞれの活性炭繊維の電極間にPTFE系のセパレータを挟み込み、巻き取り機で渦巻状に巻き取ったものを用いた。

表1 分極性電極を用いる電気二重層キャパシタの容量特性と等価直列抵抗特性

	分極性電極	容量 (F)	等価直列抵抗 (オーム)
実施例	EC1-HEG2	2.0	21
参考例	EC1-PP2	1.1	53
従来例	活性炭粉末	1.5	36
従来例	活性炭繊維	1.2	26

以上の結果に示すとおり、本発明の分極性電極、すなわちケッチンブラックECとエラストマーからなる分極性電極を用いた電気二重層キャパシタは参考例や従来例と比較して容量が大きくさらに等価直列抵抗も小さい。すなわち、本発明により、従来知られている電気二重層キャパシタより特性や価格の点で優れたキャパシタの製造ができるようになった。

(発明の効果)

以上説明したように、本発明は大きな比表面積と高い導電率とを有するケッチンブラック加工性、高充填性、高親和性のエラストマーを選ぶことにより、安価で高性能の電気二重層キャパシタを提供することができた。結果として、電気二重層キャパシタの用途が著しく拡大し、電子産業に与える影響は計りしれないものとなるであろう。

4. 図面の簡単な説明

図は、電気二重層キャパシタの断面図である。

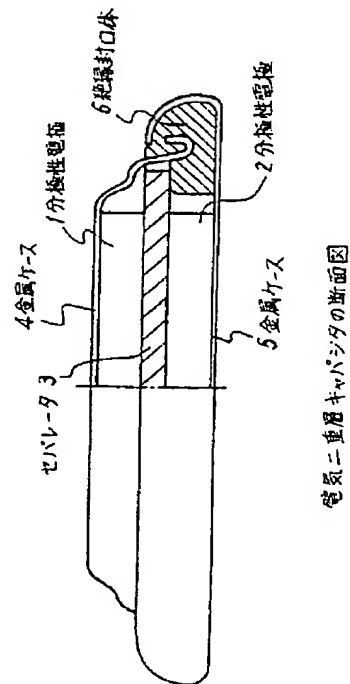
1,2・・・分極性電極

以 上

出 願 人 中 村 眞 郎

セイコー電子部品株式会社

代理人 弁理士 最 上 務 (他1名)



第1頁の続き

⑬発明者	篠田	勇	宮城県仙台市西多賀5丁目30番1号	セイコー電子部品株式会社内
⑭発明者	平間	春光	宮城県仙台市西多賀5丁目30番1号	セイコー電子部品株式会社内
⑮発明者	岸	巖	宮城県仙台市西多賀5丁目30番1号	セイコー電子部品株式会社内